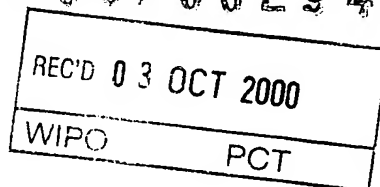




KONGERIKET NORGE
The Kingdom of Norway

PCT/NO 00/00294



No 00/294.

#64 22/3

Bekreftelse på patentsøknad nr 10/070374

Certification of patent application no

1999 4381

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Det bekreftes herved at vedheftede dokument er nøyaktig utskrift/kopi av ovennevnte søknad, som opprinnelig inngitt 1999.09.10

It is hereby certified that the annexed document is a true copy of the above-mentioned application, as originally filed on 1999.09.10

2000.09.19

Freddy Strømmen

Freddy Strømmen
Seksjonsleder

Ellen B. Olsen

Ellen B. Olsen



PATENTSTYRET
Styret for det industrielle rettsvern

lc

PATENTSTYRET

10.SEP99 994381

Søker: Norsk Hydro ASA
N-0240 Oslo

Fullmektig: André Berg
Norsk Hydro ASA
N-0240 Oslo

Oppfinner: Egil Lundberg
Kringlevegen 25
N-6885 Årdalstangen

Tittel: "Karbonelektrode samt fremstilling av samme"

P9970

5

Karbonelektrode, samt fremstilling av samme

Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret karbonelektrode samt fremgangsmåte for fremstilling av samme. Karbonelektroder, spesielt anoder, fremstilt i samsvar med oppfinnelsen kan hensiktsmessig benyttes i forbindelse med elektrolytisk fremstilling av aluminium i samsvar med Hall-Héroutl prosessen.

Oppfinnelsen bygger på det observerte faktum at flere fysikalske egenskaper hos karbonelektroder vil være retningsbestemte ut fra den aktuelle formingsprosess. Dette gjelder blant annet for elektroder formet ved vibrasjonsforming, hvor det kan påvises innbyrdes forskjeller mellom vertikal- og horisontalretning.

En alminnelig måte for å fremstille anoder til benyttelse for aluminiumsfremstilling er vibrasjonsforming av en "grønn" masse (seig, formbar masse inneholdende karbonpartikler og bindemiddel) i en form bestående av en oppad åpen kasse som har et lodd innrettet for å gli nedover langs kassens innervegger. Nippelhull eller uttagninger i anoden for befestigelse av denne til en anodehenger tildannes vanligvis ved at loddet har nedadrettede fremspring som rager ned i massen. Tildannelse av anoder på denne måten medfører at uttagningenes orientering samsvarer med vibrasjonsretningen (vertikalretning). En ulempe ved ovennevnte fremstillingsmetode er at anodens fysikalske egenskaper ikke kan utnyttes fullt ut grunnet begrensninger ved selve fremstillingsmetoden.

En forklaring på den retningsbestemte forskjellen kan være relatert til hvordan partikler inne i materialet beveger seg innbyrdes under formingsoperasjonen. Eksempelvis vil massens ytre geometriske mål under vibrasjonen reduseres i vertikalretningen, mens målene vil være tilnærmet konstante i den horisontale utstrekning. Et annet forhold kan være at massen som vibreres inneholder karbonpartikler som i en stor grad har form som avlange flak. Under vibrasjonen av den "grønne" masse vil flakene tendere til å innstilles slik at deres tyngdepunkt blir beliggende på lavest mulig vertikalt nivå. Dette innebærer at det kan bli flere grenseflater mellom karbonpartiklene i vertikalretningen enn i horisontalretningen, hvilket antas å være en dominerende faktor med hensyn til at de

fysikalske egenskaper så som mekanisk styrke, elektrisk motstand, termiske egenskaper, m.m. er retningsbestemte i forhold til den aktuelle formingsprosess.

Med oppfinnelsen er det muliggjort at en karbonelektrode kan fremstilles slik at dens
 5 fysikalske egenskaper kan utnyttes på en optimal måte. Med foreliggende oppfinnelse vil en få en karbonelektrode med redusert elektrisk motstand og gunstigere varmeledningsegenskaper. Med oppfinnelsen vil det samtidig kunne benyttes simplere materialer enn tidligere uten å måtte redusere kravene til de nevnte egenskaper.

10 Oppfinnelsen skal i det etterfølgende beskrives ved hjelp av eksempel og figurer hvor:

- Figur 1 viser fysikalske egenskaper i en karbonelektrode,
- Figur 2 viser hvordan prøvetaking er gjort i forhold til en karbonelektrode,
- Figur 3 viser i grafisk fremstilling forskjell mellom vertikal og horisontal motstand i
 15 en karbonelektrode,
- Figur 4 viser sammenlikning mellom tetthet og motstand i en karbonelektrode.

Vibrasjonsretningen vil i det følgende bli kalt vertikalretningen (V). Tilsvarende blir horisontalretningen (H) perpendikulært på denne.

20 Det er boret ut kjerneprøver i begge retninger fra 9 områder i typiske karbonelektroder, se Figur 2. Områdene lå i et plan 200 mm over undersiden på karbonelektroden, det vil si der hvor sliteflata befinner seg etter halv standtid i elektrolyse. Krysningspunktene mellom dette og tre vertikale plan på langs og tre på tvers av kullet beskriver hvor prøvene ble tatt. De vertikale prøvene lå med sin senterakse i skjæringen mellom langs- og
 25 tverrgående plan og slik at horisontalplanet skar igjennom dem på deres halve høyde. De horisontale prøvene lå med sin senterakse i det horisontale planet og så tett inntil de andre som mulig.

Prøvene ble testet med hensyn til en rekke parametere som er gjengitt i Figur 1:

30

-Reaktivitet i karbondioksid, R_{CO_2}

Uttrykker karbonelektrodens (anodens) tendens til å reagere med karbondioksid ved 960°C. Høy verdi av denne innebærer høy reaktivitet.

-Sotindeks, S_{CO_2}

Uttrykk for selektiv reaksjon med karbondioksid, som resulterer i løse partikler (sot) som havner i elektrolysebadet.

-Tetthet, (romvekt, spesifikk vekt)

5 Beregnet ut fra prøvens vekt og utvendige mål.

-Spesifikk elektrisk motstand

Beregnet ut fra målt spenningsfall over prøven og dens tverrsnitt og lengde.

10 -Youngs modul, YM

Elastisitetsmodul, bestemmes ved måling av sammentrykning under trykkfasthetstest.

-Trykkfasthet, TF

Beregnes ut fra pålagt kraft ved komprimering til brudd.

15

-Luftpermeabilitet, Perm

Uttrykk for gjennomgående porer, høy verdi tilsvarer åpent materiale.

-Termisk utvidelseskoeffisient, CTE

Lineær utvidelse som følge av temperaturforandring

20

-Reaktivitet i luft, R_{LUFT}

Uttrykker karbonelektrodens (anodens) tendens til å reagere med luft ved 525 °C. Høy verdi tilsvarer høy reaktivitet.

25

Porøsitet, Por

Total porøsitet basert på billedanalyse.

Tabellen i Figur 1 angir typiske verdier for horisontal- og vertikalretningen.

30 Permeabiliteten er litt høyere i horisontalretningen enn i vibrasjonsretningen. Det samsvarer med porøsitet bestemt i prøvene fra midtaksen. Det er imidlertid ikke påvist at dette kan gi en merkbar økning i den innvendige CO₂ -reaktiviteten i kullet.

De øvrige retningsavhengige parametrene, motstand (omregnet til varmeledningsevne), YM, TF og CTE er underlagt termospenningsbetraktninger. Modelleringsforsøk med de

aktuelle verdiene gir ikke grunn til å forvente vesentlige endringer i disse kreftene i karbondelektroden (anoden).

Figur 3 viser den retningsbestemte forskjellen mellom vertikal og horisontal spesifikk elektrisk motstand i hver av de 9 prøvepunktene, uttrykt ved hjelp av søylediagram.

Vanligvis kan det observeres at tetthet og motstand vil samsvare bra (høy tetthet gir lav motstand), ikke minst når råstoff og prosess i hovedsak er den samme, og ved vanlig prøvetaking - det vil si i vibrasjonretningen. Tabellen i Figur 4 viser dette, men også at det ikke er så utpreget når motstanden måles i H-retningen. Sistnevnte tendens tiltar trolig med avtagende tetthet.

Siste linje i tabellen i Figur 4 tyder på at sammenhengen mellom tetthet og forskjellen i motstand mellom retningene er liten, i det minste for den omtalte anodekvaliteten.

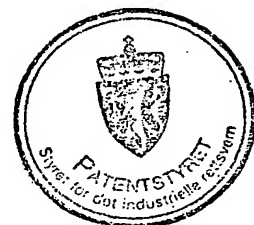
Dersom prosessen er slik at nippelhullene i en anode tildannes i sin helhet etter forming, for eksempel ved fresing av nippelhull etter kalsinering, åpner det for muligheten til å velge hvilken side de skal plasseres på. Dermed blir det mulig å dra nytte av anisotropien ved å sørge for at strømretningen i elektrolyse kommer til å sammenfalle med H-retningen ved vibrering.

Hvor stor effektbesparelse det er mulig å oppnå med dette vil avhenge av hvordan anoden er framstilt. Tas det utgangspunkt i en typisk anode som tidligere beskrevet vil den totale energibesparelsen bli på 0,31% basert på nedenstående forutsetninger:

25	Totalt spenningsfall over celle	: 4 V
	Gj.sn. " " anoden	: 150 mV
	Diff. i spes. el. motstand	: $4,5 \mu\Omega m$
	Energiforbruk	: 14 kWh/kg Al
	Motstandsreduksjon i selve kullet	: 8,3 %

30

Foreliggende oppfinnelse innebærer dermed et ikke ubetydelig potensiale for besparelser i form av redusert energiforbruk. Oppfinnelsen vil også kunne medføre at kullet ved vibrering kan gis en mer nøyaktig kullhøyde siden niplene i den ferdige anode festes i en retning hvor de geometriske mål av massen under stamping er konstante.



Patentkrav

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en karbonelektrode hvor en "grønn" masse
5 inneholdende karbonholdig partikkelmateriale og en binder gjennomgår en formingsprosess som bevirker at massen utsettes for en fra utsiden påtvunget kompresjon i én eller flere retninger, samt underlegges en kalsineringsprosess før bruk,
karakterisert ved at
10 karbonelektroden anbringes slik at når den er i bruk vil den dominerende strømmetning i hovedsak være slik orientert slik at den ikke sammenfaller med retningen(e) for den påtvungne kompresjon.
2. Fremgangsmåte i samsvar med krav 1 for fremstilling av karbonelektrode,
15 nærmere bestemt en anode for bruk i en elektrolysecelle av Hall-Héroult type hvor anoden er tildannet med minst én uttagning for befestigelse til en anodehenger,
karakterisert ved at
20 hver uttagning tilordnes retningsmessig slik at den i hovedsak sammenfaller med en retning hovedsakelig perpendikulært på retningen(e) for den påtvungne kompresjon.
3. Fremgangsmåte i samsvar med krav 2,
25 karakterisert ved at karbonelektroden kalsineres før uttagningene tilordnes.
4. Karbonelektrode tildannet av en "grønn" masse inneholdende karbonholdig partikkelmateriale og en binder idet den grønne massen utsettes for en fra
30 utsiden påtvunget kompresjon i én eller flere retninger, og hvor karbonelektroden underlegges en kalsineringsprosess før bruk,
karakterisert ved at den dominerende strømmetning i forhold til karbonelektroden når denne er i bruk i hovedsak er slik at den ikke sammenfaller med retningen(e) for den påtvungne kompresjon.

5. Karbonelektrode i samsvar med krav 4, nærmere bestemt en anode for bruk i en elektrolysecelle av Hall-Héroult type hvor anoden er tildannet med minst én uttagning for befestigelse til en anodehenger,

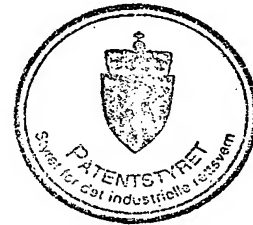
karakterisert ved at

- 5 hver uttagning er tilordnet retningsmessig slik at den i hovedsak sammenfaller med en retning hovedsakelig perpendikulært på retningen(e) for den påtvungne kompresjon.

6. Karbonelektrode i samsvar med krav 5,

10 karakterisert ved at

den er kalsinert før uttagningene tilordnes.



15

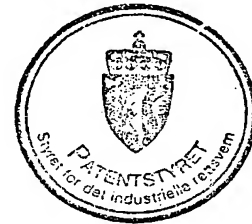
20

25

30

Sammendrag

Foreliggende oppfinnelse vedrører en forbedret karbonelektrode samt en fremgangsmåte for fremstilling av en slik karbonelektrode. Spesielt relateres oppfinnelsen til anoder for benyttelse i forbindelse med elektrolytisk fremstilling av aluminium i samsvar med Hall-Héroult prosessen. Anisotropien i et vibrert anodekull fører med seg til dels betydelige forskjeller i fysikalske egenskaper avhengig av hvordan prøvene er orientert i forhold til vibrasjonsretningen, spesielt med hensyn på elektrisk motstand. For en undersøkt, typisk kvalitet ligger motstanden perpendikulært på vibrasjonsretningen 8,3% lavere enn i vibrasjonsretningen. Dersom dette utnyttes ved å plassere nippelhullene slik at strømretning i elektrolyse kommer 90° på vibrasjonsretningen kan det utgjøre ca. 0,31 % reduksjon i energiforbruket.



Retning	R _{CO2} mg/cm ² h	S _{CO2} %	Tetthet mg/cm ³	Mots. μΩm	YM Mpa	Trykkf. Mpa	Perm nPm	Term.ut. 1/K*10 ⁶	R _{Luft} mg/cm ² h	Por %
H	24.0	3.5	1.570	49.8	10219	42.0	0.8	4.1	25.4	21.6
V	23.8	3.5	1.571	54.3	8867	39.3	0.5	4.6	27.5	19.6

Fig. 1

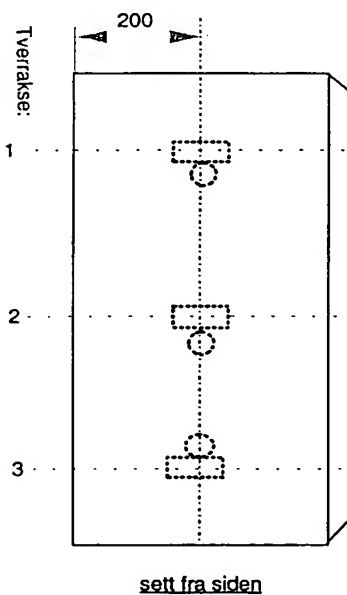
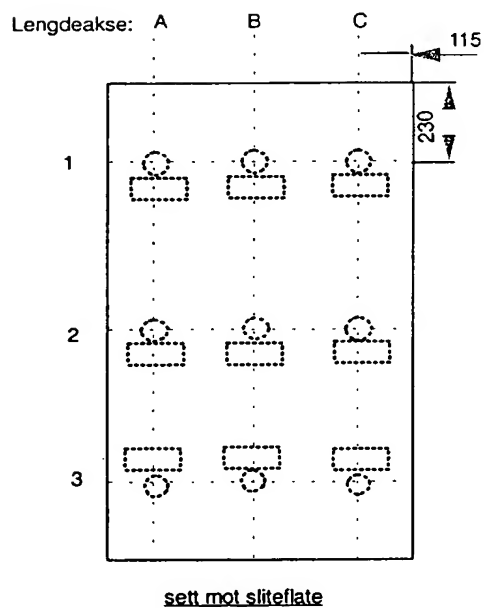


Fig. 2



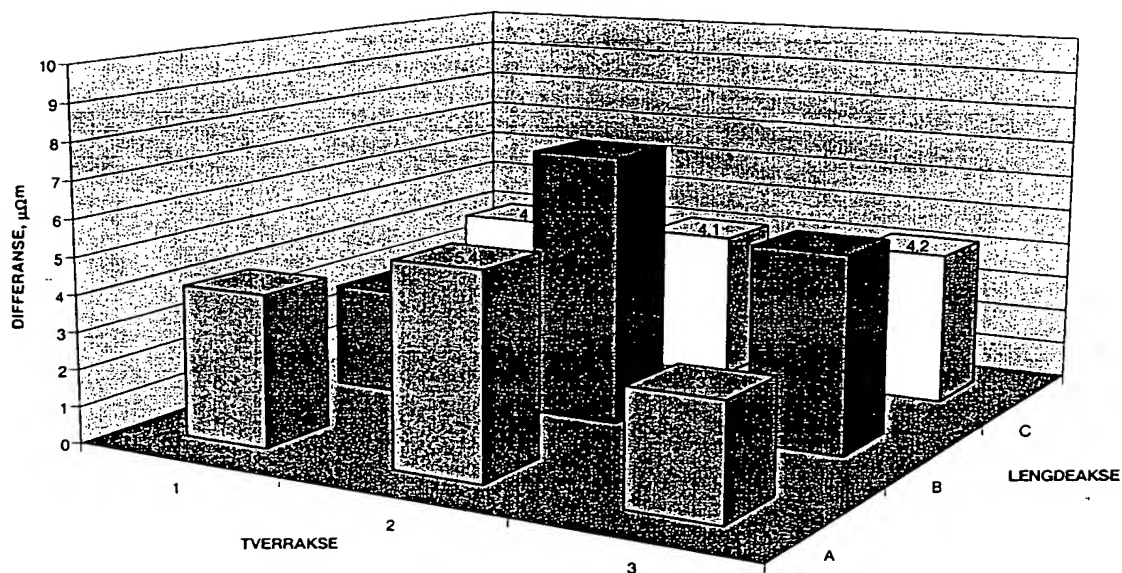


Fig. 3

PARAMETRE	KORRELASJONSKOEFFISIENTER
tetthet - motstand H	-0,78
tetthet - motstand V	-0,86
tetthet - motstand H-V	-0,35

Fig. 4



